

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-163138

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)7月23日

C 03 C 3/068  
3/156674-4G  
6674-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 高屈折率低分散の光学ガラス

⑦ 特 願 昭60-3868

⑧ 出 願 昭60(1985)1月12日

⑨ 発 明 者 松 丸 志 津 男 相模原市磯部1154-6

⑩ 発 明 者 児 玉 宏 之 川崎市多摩区登戸新町323 いづみハイツ201

⑪ 出 願 人 日本光学工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

⑫ 代 理 人 弁理士 渡 辺 隆 男

## 明 細 書

2 種以上の組合せ)

## 1. 発明の名称

高屈折率低分散の光学ガラス

(R0は、MgO, CaO, SrO およびBaO のうち1種又は

## 2. 特許請求の範囲

2 種以上の組合せ)

I 重量パーセントで下記組成よりなり、第

1 図に示す点A (1.60, 62)、B (1.63, 62)、

C (1.81, 49)、D (1.81, 39)、E (1.78, 39)、

およびF (1.60, 57)の6点に囲まれた範囲内

の光学恒数値を有する光学ガラス。

## 記

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20~50La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10~55Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5~50Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6~25SiO<sub>2</sub> 0~10R<sub>2</sub>O 0~3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~25ZrO<sub>2</sub> 0~10Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~25Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~20

PbO 0~20

WO<sub>3</sub> 0~10TiO<sub>2</sub> 0~10GeO<sub>2</sub> 0~10Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~10

F 0~5

(ただし、フッ素Fは、全体を100%とした場合の

酸素との置換量を表わす。)

(R<sub>2</sub>O は、Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O およびK<sub>2</sub>O のうち1種又は

2 前記R0の割合が1～25%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の光学ガラス。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (発明の技術分野)

本発明は高屈折率低分散の光学ガラス、詳しくは第1図( $n_d - \nu_d$ 図)に示す点A, B, C, D, EおよびFの6点に囲まれた範囲内の光学恒数値を有する $B_2O_3 - Al_2O_3 - La_2O_3 - Yb_2O_3$ の4成分系の光学ガラスに関する。

#### (発明の背景)

従来、この種の高屈折率低分散の光学ガラスは、多くの場合、高屈折率低分散性を付与する成分として酸化トリウム( $ThO_2$ )、および酸化カドミウム( $CdO$ )を含んでいたが、これらの成分はいずれも人体に有害であるために使用は避けなければならない。

そのため、トリウム、およびカドミウムに代え系に種々の成分を導入し、光学恒数値、ガラスの失透に対する安定性、熔融性の向上、熔融温度及び液相温度の低下、並びに成形時のガラス粘度の高粘度化に関して、鋭意研究を重ねた。その結果、 $Al_2O_3$ が最も効果的な成分であり、しかもその効果は6重量%以上含有させることによって飛躍的に向上し、さらに化学的耐久性も著しく改善できる事実を見出し、本発明をなすに至った。

即ち、本発明の光学ガラスは、下記組成：

$B_2O_3$	20～50重量%
$La_2O_3$	10～55
$Yb_2O_3$	5～50
$Al_2O_3$	6～25
$SiO_2$	0～10
$R_2O$	0～3

( $R_2O$ は、 $Li_2O$ ,  $Na_2O$  および  $K_2O$  のうち1種又は2種以上の組合わせ)

$ZnO$	0～20
-------	------

て、高屈折率低分散性を付与する成分として酸化イッテルビウム( $Yb_2O_3$ )を使用した：

$B_2O_3 - La_2O_3 - Yb_2O_3 - Ta_2O_5$ 系ガラスが開発された。

しかし、このガラスは失透に対する安定性が充分とは言い難く、また熔融温度が高く、更に成形時のガラスの粘度が低いという欠点を有する。それ故、工業的規模での生産には適していなかった。

#### (発明の目的)

本発明の目的は、第1図に示す点A, B, C, D, EおよびFの6点に囲まれた範囲内の光学恒数値を持つ高屈折率低分散の光学ガラスであって、かつ人体に有害なトリウムやカドミウムを含まず、工業的規模での生産が容易なガラス組成物を提供することにある。

#### (発明の概要)

本発明者らは、 $B_2O_3 - La_2O_3 - Yb_2O_3$ の3成分

$R_0$  0～25

( $R_0$ は、 $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$  および  $BaO$  のうち1種又は2種以上の組合せ)

$Y_2O_3$  0～25

$ZrO_2$  0～10

$Ta_2O_5$  0～25

$Nb_2O_5$  0～20

$PbO$  0～20

$WO_3$  0～10

$TiO_2$  0～10

$GeO_2$  0～10

$Gd_2O_3$  0～10

F 0～5

(ただし、フッ素Fは、全体を100%とした場合の酸素との置換量を表わす。)

を有する。

本発明に於いて、各成分の組成割合を限定した理由は次のとおりである。

$B_2O_3$ は、20%未満では失透に対する安定性が充分でなくなり、逆に50%を越えると屈折率が低下して目的に適さなくなる。

$La_2O_3$ は、10%未満では屈折率が低下して目的に適さなくなり、逆に55%を越えると失透に対する安定性が低下する。

$Yb_2O_3$ は、5%未満および50%を越えると失透に対する安定性が低下する。

$Al_2O_3$ は、ガラス融液の粘度を高め、失透に対する安定性を向上させ、化学的耐久性を良好させる効果を有するが、6%未満では効果が少なく、また25%を越えると逆に失透に対して不安定となる。

$SiO_2$ は、失透に対する安定性を向上させ、化学的耐久性を高めるので任意に添加してもよいが、10%を越えると熔融の際に熔け残り、熔融を長引かせるので、好ましくない。

$R_2O$ は、ガラスの粘度を低下させてガラスの成してもよいが、25%を越えると熔融時に未熔融成分が残り、またアッペ数が低下して目的に適さなくなる。

$Nb_2O_5$ は、ガラスの屈折率を高め、化学的耐久性を高めるので添加してもよいが、20%を越えると着色が強くなり、実用的でなくなる。

$PbO$ はガラスの屈折率を高めるので添加してもよいが、20%を越えると着色が強くなり、実用的でなくなる。

$WO_3$ はガラスの屈折率を高め、失透に対する安定性を高めるので添加してもよいが、10%を越えると着色が強くなり、実用的でなくなる。

$TiO_2$ はガラスの屈折率を高め、化学的耐久性を高めるので添加してもよいが、10%を越えると、着色が強くなり、実用的でなくなる。

$GeO_2$ は失透に対する安定性を高めるので添加してもよいが、10%を越えると、逆に失透に対して不安定となる。

形を容易にするので任意に添加してもよいが、合計で3%を越えると失透に対する安定性が低下する。

$ZnO$ は、ガラスの熔融性、及び均質化を促進させるので添加してもよいが、20%を越えると失透に対する安定性が低下する。

$RO$ は、ガラスの失透に対する安定性を向上させ、かつ熔融性を著しく高める有効な成分であるので必要に応じ1重量%以上添加してもよいが、合計で25%を越えると失透に対する安定性が低下する。

$Y_2O_3$ は、ガラスのアッペ数を大きくし、化学的耐久性を向上させるので添加してもよいが、25%を越えると失透に対する安定性が低下する。

$ZrO_2$ は、ガラスの屈折率を高め、また化学的耐久性を高めるので添加してもよいが、10%を越えると失透に対する安定性が低下する。

$Ta_2O_5$ は、ガラスの屈折率を高め、失透に対する安定性を高め、化学的耐久性を高めるので添加

$Gd_2O_3$ はガラスの屈折率を高め、化学的耐久性を向上させるので添加してもよいが、10%を越える失透に対して不安定となる。

$F$ は液相温度を低下し、失透に対する安定性を高めるので添加してもよいが、5%を越えると失透に対する安定性が低下する。

本発明に係る光学ガラスは、例えば、各成分の原料として、酸化物、炭酸塩、硝酸塩、フッ化物等を使用し、所望の割合に秤量し、均一に混合して調合原料となし、これを1200℃～1400℃に加熱した電気炉中の白金るつばに投入し、熔融、清澄、攪拌し、均一化してから鉄製の鑄型に鑄込んで製造することができる。

#### (実施例)

つぎに本発明に係る光学ガラスの実施例の組成(重量%)、屈折率( $n_d$ )、およびアッペ数( $\nu_d$ )を下記第1表に示す。

第1表

実施例	1	2	3	4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	35	22	35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	10	10	10
BaO	2	13	15	2
ZnO	10		10	7
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37	12	30	40
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	30	13	6
SiO <sub>2</sub>				
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
ZrO <sub>2</sub>				
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
WO <sub>3</sub>				
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
F				
n <sub>d</sub>	1.71662	1.65463	1.71236	1.65641
ν <sub>d</sub>	52.02	56.88	51.73	54.75

実施例	5	6	7	8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	30	35	32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	6	23	6
BaO	13	5	2	2
ZnO		3	5	4
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	50	25	12
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	6	10	44
SiO <sub>2</sub>				
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
ZrO <sub>2</sub>				
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
WO <sub>3</sub>				
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
F				
n <sub>d</sub>	1.62634	1.72785	1.69184	1.68787
ν <sub>d</sub>	57.50	49.74	53.46	54.41

実施例	9	10	11	12
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	29	28	26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	15	6	8
BaO		14	2	6
ZnO	15	3	10	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29	20	38	32
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	13	8	10
SiO <sub>2</sub>		6		
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				4
ZrO <sub>2</sub>			4	4
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
WO <sub>3</sub>			4	8
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
F				2
n <sub>d</sub>	1.69000	1.64554	1.75214	1.74505
ν <sub>d</sub>	53.28	56.33	47.20	48.13

実施例	13	14	15	16
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37	26	25	26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	6	8	6
BaO		2	4	6
ZnO	11	10		6
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21	38	30	38
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	10	11	6
SiO <sub>2</sub>				
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
ZrO <sub>2</sub>		4	7	4
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		4	5	8
WO <sub>3</sub>				
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			10	
F				
n <sub>d</sub>	1.64351	1.76501	1.78408	1.77836
ν <sub>d</sub>	56.05	46.98	43.68	44.43

実施例	17	18	19	20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	24	24	22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	10	8	14
BaO	8	4	6	6
ZnO				
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38	34	40	38
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	12	12	6
SiO <sub>2</sub>				
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
ZrO <sub>2</sub>	4	6		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	10		10
WO <sub>3</sub>	2		10	4
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
F				
n <sub>d</sub>	1.77614	1.77886	1.76107	1.76722
ν <sub>d</sub>	44.86	43.54	46.44	43.15

実施例	21	22	23	24
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	24	24	24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	6	16	18
BaO	6	6	10	10
ZnO	4			
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38	33	15	17
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	8	30	24
SiO <sub>2</sub>				
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
ZrO <sub>2</sub>	6	3		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	8		
WO <sub>3</sub>			5	7
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		12		
F				
n <sub>d</sub>	1.79212	1.80190	1.67836	1.68144
ν <sub>d</sub>	42.04	42.20	54.78	54.55

## (発明の効果)

以上のとおり、本発明によれば、第1図に示す点A、B、C、D、E及びFの6点に囲まれた範囲内の光学恒数値を有する光学ガラスを工業的規模で安定して得ることができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、縦軸に屈折率 $n_d$ 、横軸にアッベ数 $\nu_d$ をプロットして得られる $n_d - \nu_d$ 図である。

出願人 日本光学工業株式会社

代理人 渡 辺 隆 男

第 1 図

